

Preparation of Bipolar Plate for Fuel Cell Using CNT/Graphite Nano-Composite

Jongmin Choi, Taejin Kim, Minsoo Hyun, Donghyun Peck, Sangkyung Kim, Byungrok Lee, Jongsoo Park* and Doohwan Jung[▲]

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Seung Lim Carbon Metal Co., Ltd. 737-2 Wonsi-dong, Danwon-Gu, Ansan, Gyeonggi-do, Korea

[▲]e-mail: doohwan@kier.re.kr

(Received April 25, 2005; Accepted September 16, 2005)

Abstract

Bipolar plates require some specific properties such as electrical conductivity, mechanical strength, chemical stability, and low permeability for the fuel cell application. This study investigated the effects of carbon nanotube (CNT) contents and process conditions of hot press molding on the electrical and physical properties using CNT 3~7 wt% added graphite nano-composites in the curing temperatures range of 140~200 °C and pressure of 200~300 kg/cm². Bulk density, hardness and flexural strength increased with increasing CNT contents, curing pressure and temperature. With the 7 wt% CNT added noncomposite, the electrical resistance improved by 30% and the flexural strength increased by 25% as compared to that without CNT at the temperature of 160 °C and pressure of 300 kg/cm². These properties were close to the DOE reference criteria as bulk resistance of 13 mΩcm and tensile strength of 515 kg/cm².

Keywords : DMFC, Bipolar plate, CNT, Fuel cell, Nanocomposite

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환할 수 있는 효과적인 전기화학적 장치이다[1]. 특히 고분자를 전해질로 하는 고분자연료전지는 높은 전력밀도와 낮은 작동온도, 편리한 연료공급 및 긴 수명 등의 매력적인 장점으로 인해 가정용이나 이동형 전원에 많은 관심의 대상이 되고 있다[2]. 전지의 구성은 nafion 고분자 전해질을 사이에 두고 양쪽으로 양극과 음극의 촉매층, carbon paper, carbon plate, 바이폴라 플레이트(bipolar plate)로 나뉘어진다(Fig. 1).

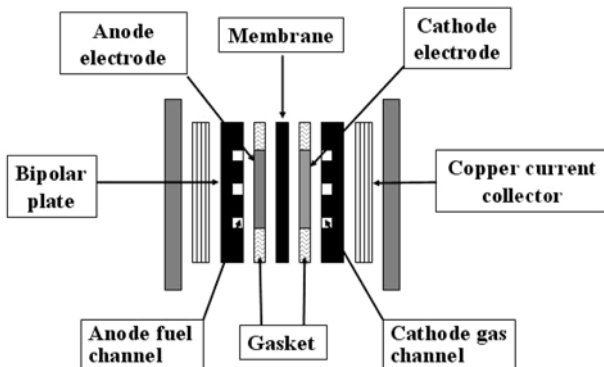


Fig. 1. Schematic view of the single cell assembly

바이폴라 플레이트는 연료전지 구성에서 연료의 단위전지 사이의 가스혼합을 방지하고 전기적 회로를 연결하는 역할을 수행하며 반응 생성물과 잔류가스의 제거통로, 전류 집전체 기능을 수행한다[3-6]. 여러 개의 단위전지를 연결하여 스택으로 구성하는 핵심 소재중의 하나인 바이폴라 플레이트는 현재 고분자연료전지 전체 스택 제조비용의 약 60% 이상을 차지하여 [7] 제조원가를 낮추는 일이 매우 중요하다. 또한 흑연계 바이폴라 플레이트는 기계적, 전기적 특성 향상에 한계가 있어 성능향상에 문제가 있어왔다. 한편 흑연 복합체의 제조원가는 금속 바이폴라 플레이트계 스택 대비 약 20% 수준[8]으로 경제적인 측면뿐만 아니라, 전기전도성, 기계적 강도 이외의 화학적 안정성 및 경량화 등에서도 금속대비 많은 장점을 가지고 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 메탄올계 연료전지용 흑연계 바이폴라 플레이트의 전기적 및 기계적 특성 향상을 위한 최적 공정 조건 선정을 위하여 수행되었으며, 흑연 조성에 CNT(carbon nanotube) 및 도전성 향상 충전제를 3~7 wt% 첨가한 흑연계 나노 폴리머 복합체를 고온가압 성형하여, 기계적 및 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 조성

Table 1. Specification of TIMREX KS 6 graphite

Item	Content	Item	Content
Ash	0.1% max	Crystallite height	60 nm
Typical size (D50)	3.4 μm	Interlayer distance	0.335-0.336 nm
BET	20 m ² /g		

Table 2. Specification of epoxy matrix

Flexural strength	Tg (with hardner)	Melting point	Absorptivity (85 °C, 85%RH, 100 hr)
162 MPa	113 °C	75~85 °C	0.16 <

Table 3. Mixing ratio of bipolar plate composite

Item	Graphite	Carbon nanotube	Epoxy	Hardner	Sum
Compositi on (wt%)	73~77	3~7	13.8	6.2	100

실험에서 사용된 흑연(graphite)은 Timcal사의 평균입경 3.4 μm, 비표면적 20 m²/g을 갖는 TIMREX KS6를 사용하였으며 특성은 Table 1과 같다.

복합체의 전기전도성 향상을 위하여 사용된 multi-wall carbon nanotube(MWCNT)[10]는 직경 20 nm, 길이 10~50 μm 범위의 ILJIN Nanotech사의 제품을 이용하였다. 그리고 여기에 사용된 폴리머 바인더(matrix)는 열경화성 에폭시 분말 수지로 저점도 결정성 비스페놀 F형을 사용하였으며 특성은 Table 2와 같다.

한편 에폭시 수지는 일정량의 경화제와 경화촉진제로 triphenyl phoshine를 소량 첨가하였다. 또한 분체의 혼합 및 분쇄 시 정전기 발생에 의한 미립자의 응집 방지를 위하여 대전방지제를 소량 첨가하였다.

바이폴라 플레이트의 복합물 조성은 Table 3과 같으며, 복합체의 전도성 및 강도 발현을 위하여 흑연이 73~77 wt%, 전기 전도성 개선을 위한 MWCNT ~7 wt%, 에폭시 13.8 wt%, 경화제 6.2 wt% 이외에 경화촉진제 및 대전제어제를 소량 첨가하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 바이폴라 플레이트 제조

바이폴라 플레이트의 성형 제조공정은 Fig. 2와 같으며, Table 3의 배합비에 따라 계량 후 attrition mill을 이용하여 습식혼합을 하였다.

충분한량의 에탄올에 에폭시, 경화제 및 경화촉진제를 넣고 용해한 후 흑연 및 에탄올에 미리분산 시킨 CNT를 첨가하여

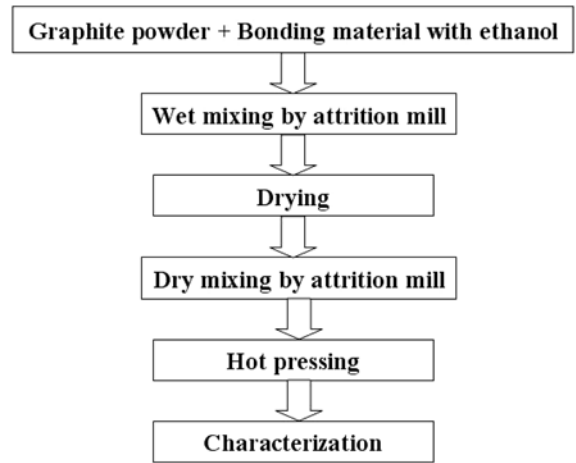


Fig. 2. Experimental process for bipolar plate.

150 rpm, 24시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리 상을 건조기에서 80 °C, 24시간 건조하고, 대전방지제를 소량 균질하게 스프레이 하여 다시 attrition mill에서 150 rpm, 12시간 동안 파쇄 및 건식 혼합하여 혼합분말을 만들었다. 건식 혼합된 분말시료를 성형 몰드에 예비실험을 통하여 선정된 복합체 두께 2 mm 조절을 위한 혼합분말 일정량 계량하여 넣고 성형온도(승온속도 2 °C/min)는 140~200 °C, 성형압력은 200~300 kgf/cm²에서 20 분간 유지 후 냉각하여 바이폴라 플레이트 복합체 시편을 제작하였다.

2.2.2. 물성 측정

제조된 바이폴라 플레이트 복합체로부터 시편제작은 다이아몬드 절단기를 이용, 5.0 cm(L)×2.5 cm(W)×0.2 cm(T)크기로 절단하여 실험항목별, 수준별 5개씩 절단하여, 굴곡강도(Kyeongdo, 20ton), 쇼어 경도(SATO SEIKI / Model D), 접촉저항(milliohm meter HP 4338A)과 체적저항(bulk resistivity)을 측정하였으며, 측정 후 평균값을 취하였다. 밀도는 단위 체적당 중량으로 겉보기 부피와 중량비로서 측정하는 겉보기 밀도 측정 방법으로 시편크기 겉보기를 1/100 mm, 1/1000 g까지 측정하여 식 (1)로 겉보기 밀도를 산출하였다.

$$\text{겉보기 밀도(g/cm}^3\text{)} = \frac{M(g)}{T(cm) \times W(cm) \times L(cm)} \quad (1)$$

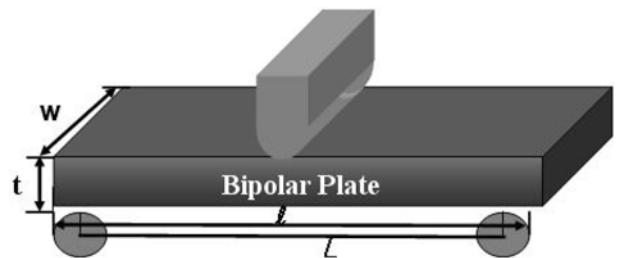


Fig. 3. Test of three point flexural strength.

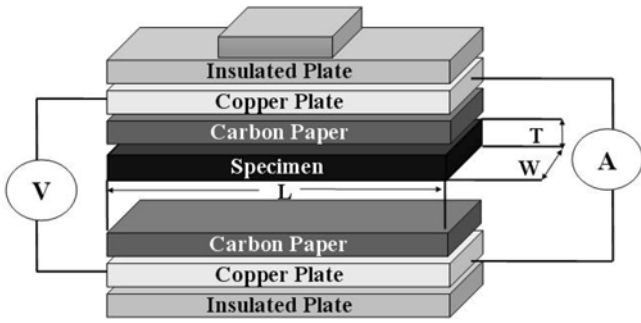


Fig. 4. Schematic of the test assembly for interfacial contact resistance.

굴곡 강도 측정은 압축강도 시험기(KYEONGDO/597051016)를 사용하여 3점점굽힘(Three point bending)으로 측정하였으며, 시험방법은 Fig. 3과 같다.

이 방법에서 지지점의 거리와 시편 두께의 비는 약 16:1 정도가 된다. 시편의 제작은 제작 표준서[11]에 따라 육면체의 시험편을 만들어 식 (2)에 따라 굴곡강도를 계산하였다.

$$\text{굴곡강도(kgf/cm}^2\text{)} = \frac{3 \times P(\text{kgf}) \times L(\text{cm})}{2 \times W(\text{cm}) \times t^2(\text{cm})} \quad (2)$$

또한 시편의 접촉저항(interfacial contact resistance) 측정은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 실시하였다. 바이폴라 플레이트 시편과 카본페이퍼의 접촉면에서의 저항을 4점접 측정 방식으로 Davies' 방법[12]에 의해 milliohm meter (HP 4338A)로 양쪽 구리판에 전류(1A)를 주어 전체 전압 차(V)를 측정하였다. 측정 장치 구성은 구리판과 부하 사이는 절연되게 하였으며 구리판과 시편 사이에는 일본 Toray사의 카본페이퍼를 넣어 전극 지지대[13]로 사용하여 구리판에 압력을 점차적으로 증가시키면서 계면에서의 접촉저항을 식 (3)로 계산하였다.

$$\text{접촉저항(m}\Omega\text{cm}^2\text{)} = \frac{T(\text{cm}) \times W(\text{cm}) \times V(\text{V})}{I(\text{A})} \quad (3)$$

제조된 바이폴라 플레이트의 체적 저항은 Fig. 5와 같은 방법으로 측정하였으며 Micro OHM Meter(SOKEN / DAC-MR-IS)를 이용하여 저항을 측정한 후에 식 (4)로 계산하였다.

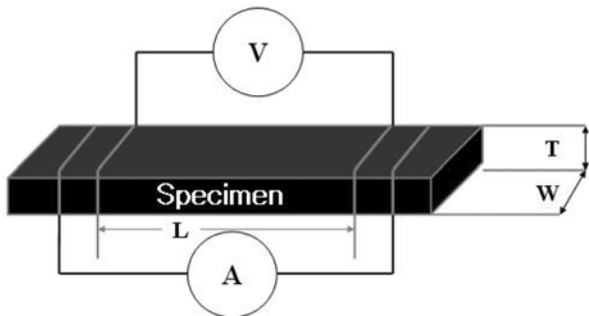


Fig. 5. Schematic of the test assembly for bulk resistance.

$$\text{체적저항(m}\Omega\text{cm)} = \frac{T(\text{cm}) \times W(\text{cm}) \times R(\text{m}\Omega)}{L(\text{cm})} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 물리적 특성

Fig. 6은 300 kgf/cm²의 성형 압력에서 성형온도를 140, 160, 180, 200 °C로 변화 시켰을 경우, 첨가된 CNT의 조성량에 따른 밀도 변화를 보여 주고 있다. 그림에서와 같이 CNT의 함량이 높고 성형 온도가 높을 수록 복합체의 밀도는 높게 나타나고 있다. Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 조건에서 제조된 복합체

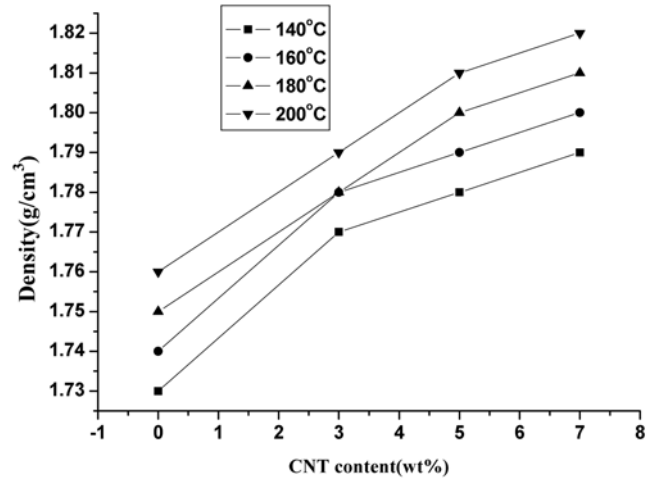


Fig. 6. Density of bipolar plate with different CNT content and with different molding temperature at curing condition of 300 kgf/cm².

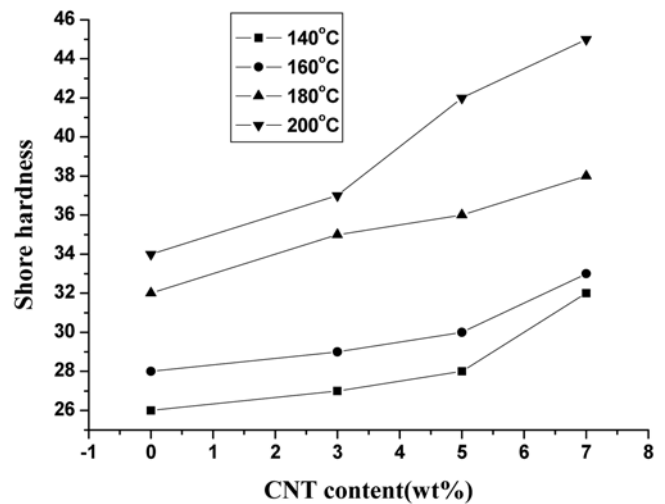


Fig. 7. Shore of bipolar plate with different CNT content and with different molding temperature at curing condition of 300 kgf/cm².

의 쇼어 경도를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 성형 온도 및 CNT의 함량이 높을 수록 높은 쇼어 경도 값이 증가 하였다. Fig. 6에서 보여주는 밀도 증가는 CNT의 함량증가에 따른 중량 증가와 성형온도의 증가에 따라 수지의 충전 밀도가 증가된 복합 현상으로 보인다.

또한 Fig. 7에 나타난 쇼어 경도의 증가는 CNT의 함량이 증가하면, CNT의 기계적 특성과 nm 크기의 CNT가 μm 크기의 흑연입자들 사이에서 matrix 기능에 의하여 경도가 증가한 것으로 해석 된다. H.C. Kuan[14]은 복합체내 치밀한 충전성은 기계적 물성뿐만 아니라 화학적 안정성, 전기전도도 등 복합적으로 성능 향상에 영향을 미치는 것으로 발표하고 있으며, 본 연구에서도 동일한 경향을 보여 주고 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 8(a)는 성형압력 200 kgf/cm²에서 성형온도를 140, 160, 180 및 200 °C로 변화시키고 CNT의 첨가량을 3~7 w%로 점차적으로 변화 시켰을 경우 성형압력과 CNT 첨가량에 따른 굴곡강도의 변화를 보여주고 있다. 성형 온도가 높을 경우는

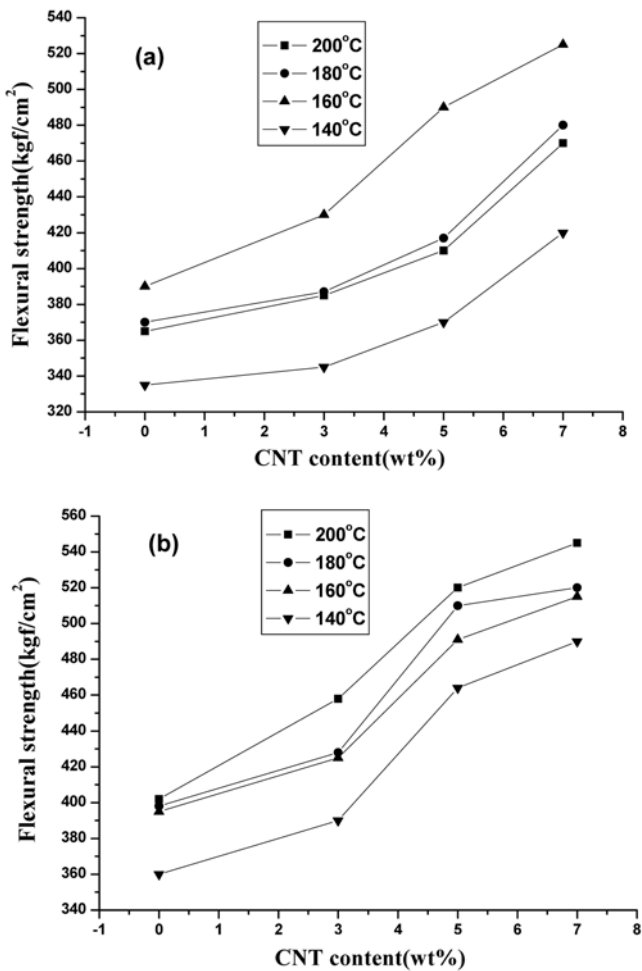


Fig. 8. Flexural strength of composites according to CNT content and curing condition. (a) Curing pressure at 200 kgf/cm². (b) Curing pressure at 300 kgf/cm²

수지의 유동성이 증가하여 흑연 입자, 수지 및 CNT간의 사이에 균질 함침이 잘 이루어져 입자 계면간 결합성이 향상된 것으로 해석할 수 있다.

또한 CNT의 함량이 증가하면 굴곡강도 값도 동반 증가하는 것으로 관측되고 있으며, 특히 성형온도 200 °C, 압력 200 kgf/cm²에서 제작된 바이폴라 플레이트 시편은 CNT를 3 wt% 첨가한 경우 430 kgf/cm²의 굴곡강도를 보여주고 있으나, 7 wt%의 CNT를 첨가한 경우는 525 kgf/cm²로 크게 증가하였다. 이는 CNT의 함량이 증가하면 CNT의 기계적 특성이 보강재로서의 기능을 충분한 부여하고 있음을 의미한다. 그러나 지나친 함량은 수지와 섬유간의 결합력을 약화시켜 강도를 저하시키는 것으로 알려져 있다[15].

Fig. 8(b)는 동일한 CNT의 함량과 온도조건에서 성형압력을 300 kgf/cm²로 증가시킨 경우의 굴곡강도를 보여 주고 있다. 200 kgf/cm²의 압력에서와 같이 동일한 경향을 보여 주고 있으며 소폭으로 굴곡강도가 증가한 경향을 나타내었다. 이는 성형압력이 증가하면 CNT와 수지간의 계면결합력이 증가하여 보다 치밀성 구조를 갖는 CNT 첨가 복합체로 제조되는 것을 의미한다. 즉 성형압력이 높고, 수지의 유동이 충분한 온도에서는 흑연 입자사이에 균질 함침이 잘 이루어져 입자 계면간 결합성 증가와 함께 기계적 물성이 향상 되는 것을 알 수 있다.

3.2. 전기적 특성

바이폴라 플레이트 복합체 시편과 carbon paper의 사이에 접촉저항은 외부 인가압력(loading pressure)에 따른 저항 변화로 측정하였다.

Fig. 9는 성형압력 200 kgf/cm², CNT 함량이 7 wt%이고 성형 온도가 160, 180 및 200°C 경우 인가압력에 따른 접촉저항 관계를 나타내고 있으며, 성형온도 160 °C의 경우 가장 낮은

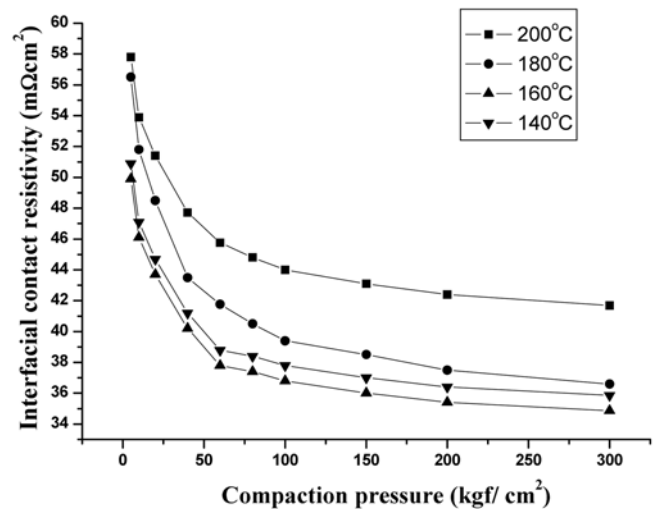


Fig. 9. Interfacial contact resistivity of bipolar plate with 7 wt% CNT contents and with different molding temperature at curing condition of 200 kgf/cm²

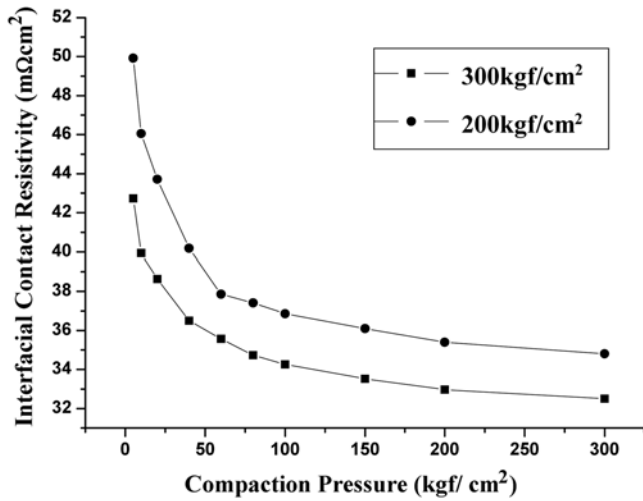


Fig. 10. Interfacial contact resistivity of bipolar plate with 7 wt% CNT content and with different molding pressure at 160 °C.

저항 값을 나타내었다. 각각의 온도에서 제조된 복합체는 인가압력이 낮을 경우에는 높은 접촉저항을 나타내고 있으며, 50 kgf/cm² 이하에서는 접촉저항의 감소가 급격히 줄어들다가 50 kgf/cm² 이상에서는 접촉저항의 감소 추세가 완만하였다. 이는 제조된 복합체가 연료전지용 바이폴라 플레이트로서 우수한 전기적 특성을 나타내기 위해서는 단위전지 구성 시 50 kgf/cm² 이상의 스택 체결압력을 필요로 함을 의미한다.

또한, 그림에서와 같이 성형온도가 높을수록 높은 접촉저항 값을 보여주고 있는데 이는 열경화성 수지인 에폭시 수지가 전기적으로 절연성이며, 고온에서 흑연 및 CNT 입자사이로 치밀한 함침이 일어나 각각 입자 표면에 절연성 수지의 균질 코팅이 증대하여 저항이 증가되는 것으로 해석되어질 수 있다.

Fig. 10은 CNT 7 wt%, 성형온도 160 °C 조건에서, 성형압력 200 및 300 kgf/cm²인 경우 인가압력 변화에 따른 접촉저항을 보여주고 있다. 300 kgf/cm²에서 가압성형된 시편이 200 kgf/cm² 성형시편에 비해 저항 값이 작게 나타났다. 이는 낮은 성형온도에서는 성형압력이 높을수록 흑연입자의 치밀성은 증가하고 수지의 침투량 및 수지의 균질분산이 복합체의 전도성은 개선되는 것으로 해석되어진다. Fig. 11은 성형압력 300 kgf/cm², 가압성형온도 160°C에서 CNT 함량을 0~7 w%까지 변화 시키면서 제조된 복합체의 인가압력에 따른 접촉저항 값을 보여 주고 있다. 그림에 보여 주는바와 같이 CNT의 함량이 증가하면 접촉저항이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 CNT의 높은 전기전도성에 기인된 결과로 보여진다.

Fig. 12는 성형온도 변화에 따른 CNT함량별 체적저항특성을 나타내고 있다. 그림에서 나타낸 바와 같이 CNT함량 증가에 따른 체적저항 감소는 Fig. 9의 접촉저항 현상과 유사하게 나타나고 있다. 특히 성형온도 160 °C에서 CNT 함량 증가에 따라 가장 낮은 값을 나타내었다. 한편 실험에 목표로 삼았던 US DOE 목표치인 10 mΩcm[16]에는 미치지 못했지만 이에

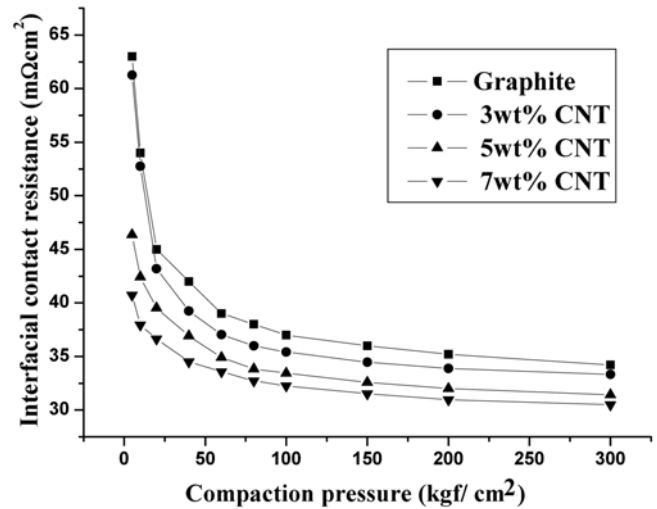


Fig. 11. Interfacial contact resistivity of bipolar plate with different CNT content at curing conditions of 160 °C and 300 kgf/cm².

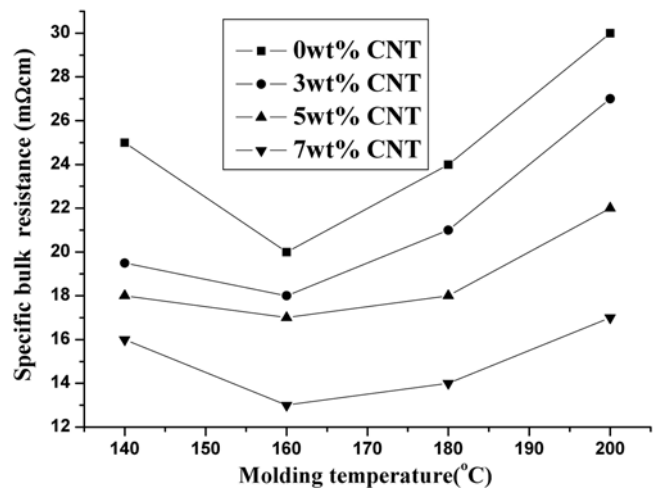


Fig. 12. Bulk resistivity of bipolar plate with different CNT content at conditions of curing 160 °C and 300 kgf/cm².

근접한 체적저항 값(13 mΩcm)을 얻을 수 있었다. 그리고 가압성형 온도가 140 °C로 실제 에폭시 경화온도 160~180 °C보다 낮으면, 저항이 크지는 이유는 성형몰드 내에서 조합 물질들이 균질한 상을 형성하기 어려우며, 복합체의 편 하중 현상과 관련이 있는 것으로 해석되어진다. 한편 성형온도 180 °C 이상에서 나타나는 저항증가는 수지상의 균질분산은 물론 보강용 흑연 입자표면에 균질한 코팅이 이루어져 기계적 강도는 유리하지만, 전기전도도 측면에선 절연성이 증대되어 불리하게 작용하는 것으로 나타났다. 한편 본 실험 조건인 CNT 첨가량 범위 내에서 복합체의 강도 및 전도도를 고려한 최적 제조조건은 성형압력 300 kgf/cm², 성형온도 160 °C 조건이었다.

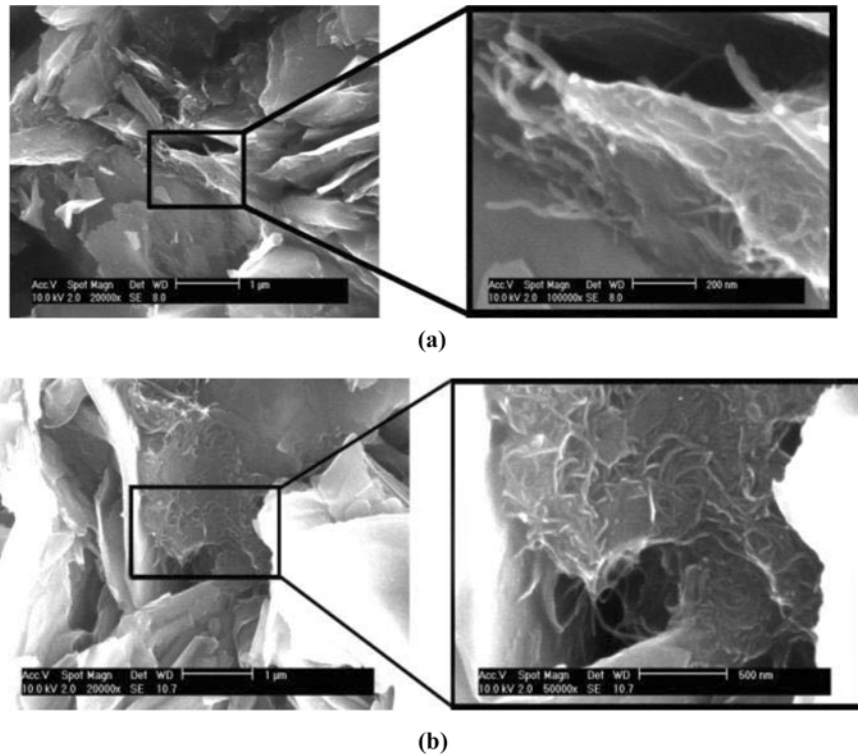


Fig. 13. SEM image of the fractured surface bipolar plate.

3.3. 계면구조 관찰

Fig. 13은 CNT가 첨가된 탄소 복합체의 SEM 관찰 결과이다. Fig. 13(a)대전 제어제를 첨가하지 않은 경우이며, Fig. 13(b)는 대전 제어제가 첨가된 경우이다. 대전 제어제가 첨가 되지 않은 경우는 일부 CNT의 뭉침 현상이 관찰되고 있다. 그러나 대전 제어제가 첨가된 경우는 구상 또는 판상형 흑연입자에 CNT가 균질하게 분산된 형태를 보여 주고 있다. 또한 약 20 nm 길이를 갖는 CNT가 흑연 입자와 수지사이에 기교 역할을 하는 형태도 보여 주고 있다. 이점이 복합체의 강도 및 적기 전도도증가에 결정적인 역할을 하는 것으로 예측 되고 있다. 흑연입자와 CNT 및 수지 간에 각 미립자들의 정전기적 대전 성 때문에 혼합 분쇄시 응집현상이 발생되며, 대전제어제의 첨가는 이물질들의 대전을 방지하여 균질 혼합에 도움을 주며, 강도 및 전기전도도가 우수한 연료전지용 바이폴라 플레이트 복합체를 제조하는데 도움을 주는 것으로 추정되었다. 이조건에서 CNT 미첨가 대비 굴곡 강도는 25% 향상과 체적 저항 13 mΩcm를 갖는 바이폴라 플레이트 나노 복합체를 제작 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 메탄올계 연료전지용 흑연계 바이폴라 플레이

트 복합체의 전기적 및 기계적 특성 향상을 위하여, 카본나노 튜브 3~7 wt%를 첨가하였다. 성형압력 200~300 kgf/cm², 성형온도 140~200 °C 범위에서 가압 성형된 흑연계 나노복합체의 물성으로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 겉보기밀도 및 경도는 CNT함량이 증가될수록, 성형온도 및 압력이 증가할수록 증가되었다.
- 2) 기계적 강도및 전기전도도를 고려한 최적 가압성형 조건은 성형압력 300 kgf/cm², 성형온도 160 °C 였다
- 3) 제조된 복합체의 체적저항은 13 mΩcm로 미국 DOE 기준에 근접하였으며, CNT 7 wt% 첨가시 기계적 강도는 미첨가 대비 25% 향상 되었다

References

[1] Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, *345*, 414.
 [2] Srinivasan, S. *J. of The Electrochemical Society* **1989**, *41*, 136.
 [3] Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Niemzig, O.; Kreuz, C. *J. of Power Sources* **2004**, *131*, 35-40.
 [4] Stewart, Jr.; Robert, C. 1987, US Patent 4,670,300.
 [5] Uemura, T.; Murakami, S. 1988, US Patent 4,737,421.
 [6] Busick, D.; Wilson, M. 2001, US Patent 6,248,467.
 [7] Davies, D. P.; Adcock, P. L.; Turpin, M.; Rowen, S. J. *J. of Applied Electrochem* **2000**, *30*, 101.

- [8] Kirchain, I. B-O. R.; Roth, R. *J. of Power Sources* **2002**, *109*, 71.
- [9] Scholta, J.; Rohland, B.; Trapp, V.; Focken, U. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 231.
- [10] Tanaka, K.; Yamabe, T.; Fukui, K. "The Science and Technology of Carbon Natubes", Vol. 1, ed. ELSEVIER SCIENCE Ltd, Oxford, 1997, 2.
- [11] "고성능 요업제품 압축강도 시험방법", 한국공업규격 KS L 1601, 한국공업표준협회, 1991.
- [12] Davies, D. P.; Adcock, P. L.; Turpin, M.; Rowen, S. J. *J. of Applied Electrochem* **2000**, *30*, 102.
- [13] Hentall, P. L.; Lakeman, J. B.; Mepsted, G. O.; Moore, J. M. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 235.
- [14] Kuan, H.-C. *et al. J. of Power Source* **2001**, *134*, 14.
- [15] Zafar Iqbal. *et al.* 2003, US Patent 6,572,997.
- [16] David, H. *et al.* "Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies", FY 2003 Progress Report, 2003, IV-197.
- [17] David, H. *et al.* "Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies", FY 2003 Progress Report, 2003, IV- 200.